

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-314876

(43)Date of publication of application : 06.11.1992

---

(51)Int.Cl. C23C 28/02  
H01G 4/12  
H01G 4/30

---

(21)Application number : 03-144591

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 17.06.1991

(72)Inventor : HOSOKAWA TAKAO  
KONO YOSHIKI

(30)Priority

Priority number : 02300347 Priority date : 05.11.1990 Priority country : JP

---

(54) THIN METAL FILM HAVING SUPERIOR TRANSFERABILITY AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a thin metal film having superior transferability and facilitating the formation of an internal electrode of a laminated ceramic capacitor by a transferring technique.

CONSTITUTION: A first metal layer 2 of Ni or Cu is formed on a film 1 by vapor deposition and a second metal layer 3 of Ni or Cu is formed on the layer 2 by wet plating such as electroplating or electroless plating to obtain a thin metal film to be transferred.



---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B 2)

(11) 特許番号

第 2 9 9 0 6 2 1 号

(45) 発行日 平成11年(1999)12月13日

(24) 登録日 平成11年(1999)10月15日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>  
C 2 3 C 28/02  
H 0 1 G 4/12 3 6 1  
4/30 3 1 1

F I  
C 2 3 C 28/02  
H 0 1 G 4/12 3 6 1  
4/30 3 1 1 D

請求項の数 5

(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-144591

(22) 出願日 平成3年(1991)6月17日

(65) 公開番号 特開平4-314876

(43) 公開日 平成4年(1992)11月6日

審査請求日 平成9年(1997)4月2日

(31) 優先権主張番号 特願平2-300347

(32) 優先日 平2(1990)11月5日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72) 発明者 細川 孝夫

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内

(72) 発明者 河野 芳明

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内

(74) 代理人 弁理士 深見 久郎 (外2名)

審査官 川端 修

(56) 参考文献 特開 平2-141233 (J P, A)

特開 平2-84794 (J P, A)

米国特許4568413 (U S, A)

英国特許出願公開2082632 (G B, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層セラミック電子部品の製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セラミックグリーンシートと、前記セラミックグリーンシートの表面に形成された電極とを含んでなる積層セラミック電子部品の製造方法であって、

(a) 蒸着によりフィルム上に第1の金属層を形成するステップと、

(b) 湿式めっきにより前記第1の金属層の上に第2の金属層を形成するステップと、

(c) 前記第1および第2の金属層をパターニングするステップと、

(d) 前記金属層を覆うように、前記フィルム上にセラミックのスラリーをコーティングしてセラミックグリーンシートを形成するステップと、

(e) 前記フィルムに支持された金属一体化グリーンシートをセラミックグリーンシートまたは他の金属一体

2

化グリーンシート上に圧着し積層するステップと、

(f) 前記フィルムを剝離するステップと、

(g) 前記積層したセラミックグリーンシートを焼成するステップとを備えることを特徴とする、積層セラミック電子部品の製造方法。

【請求項 2】 前記湿式めっきは電気めっきである、請求項 1 に記載の積層セラミック電子部品の製造方法。

【請求項 3】 前記湿式めっきは無電解めっきである、請求項 1 に記載の積層セラミック電子部品の製造方法。

10 【請求項 4】 前記第1および第2の金属層は異なった金属で形成される、請求項 1 に記載の積層セラミック電子部品の製造方法。

【請求項 5】 前記第1および第2の金属層は同じ金属で形成される、請求項 1 に記載の積層セラミック電子部品の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は積層セラミック電子部品の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】たとえば、電子部品の電極、より特定には積層セラミックコンデンサの内部電極を形成するため、転写技術を用いることが、特開平1-42809号公報に記載されている。この転写技術は、薄い内部電極を形成するために有効な技術として評価される。

【0003】より詳細には、薄い内部電極、すなわち金属薄膜を形成する方法として、蒸着またはスパッタリングのような薄膜形成法が知られている。積層セラミックコンデンサを製造する場合、焼成前の複数のセラミックグリーンシートを積層することが行われるが、内部電極は、隣合うセラミックグリーンシート間に形成されるものである。積層される前の段階において、セラミックグリーンシート上に形成されなければならない。しかしながら、機械的に軟弱であり、取扱いが困難なセラミックグリーンシート上に、直接、前述したような薄膜形成法を用いて、金属薄膜を形成することは困難である。そのため、内部電極となる金属薄膜が、セラミックグリーンシート上ではなく、取扱いが容易な別のフィルム上にまず形成され、このようなフィルム上に形成された金属薄膜を、セラミックグリーンシート上に、転写することによって、セラミックグリーンシート上に金属薄膜を形成することが容易または可能とされる。

【0004】このように、内部電極を、転写技術を用いて金属薄膜によって形成することにより、得られた積層セラミックコンデンサを小型化、特に薄型化することが可能になるばかりでなく、セラミックグリーンシートを積層したとき、積層状態での厚みを、セラミックグリーンシートの延びる方向において、より均一にすることができる。この後者の特徴は、また、積層されたセラミックグリーンシートを焼成した後で、デラミネーションなどの不都合を招く可能性を減じることにもつながる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このように、積層セラミックコンデンサにおいて、いくつかの利点を与える金属薄膜からなる内部電極の形成が、転写技術により可能にされたわけであるが、転写技術を実施するためには、転写すべき金属薄膜が、たとえ一部においても欠けることなく、転写されるべき面に完全に転写されること、すなわち転写性に優れていることが望まれる。たとえば、積層セラミックコンデンサの内部電極を形成するため、転写技術を用いたとき、金属薄膜が所望のパターンを以て完全に転写されないとすると、当然に、得られた積層セラミックコンデンサは不良品となるからである。

【0006】そこで、この発明の目的は、不良品が発生せず、容量低下などの電気的特性の劣化のない、セラミ

ックグリーンシートと金属薄膜を用いた積層セラミック電子部品を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】セラミックグリーンシートと、セラミックグリーンシートの表面に形成された電極とを含んでなる積層セラミック電子部品の製造方法は  
(a) 蒸着によりフィルム上に第1の金属層を形成するステップと、  
(b) 湿式めっきにより第1の金属層の上に第2の金属層を形成するステップと、  
(c) 第1および第2の金属層をパターニングするステップと、  
(d) 金属層を覆うように、前記フィルム上にセラミックのスラリーをコーティングしてセラミックグリーンシートを形成するステップと、  
(e) フィルムに支持された金属一体化グリーンシートをセラミックグリーンシートまたは他の金属一体化グリーンシート上に圧着し積層するステップと、  
(f) フィルムを剥離するステップと、  
(g) 積層したセラミックグリーンシートを焼成するステップとを備えることを特徴とする。

【0008】好ましくは、湿式めっきは電気めっきである。この発明の他の局面では湿式めっきは無電解めっきである。

【0009】上述した第1の金属層と第2の金属層とは、互いに異種の金属からなるものであっても、互いに同種の金属からなるものであってもよい。

【0010】上述した第1の金属層としては、たとえば、ニッケル、銅、銀などがある。また、第2の金属層としては、たとえば、ニッケル、銅などがある。

【0011】これら金属層を形成するために用いられるフィルムとしては、可撓性、耐熱性を有し、蒸着、湿式めっきおよびフォトリソグラフィ等によるパターン化に対しても十分に耐え得るものが必要とされ、ポリエチレンテレフタレートなどの樹脂フィルムや、ニッケル、銅、アルミニウムなどの金属箔などがある。

【0012】この発明にかかる金属薄膜は転写性に優れたものとして準備されたものであるが、対象となる被転写物としては、セラミックグリーンシート、セラミック、樹脂、金属などがある。また、転写の条件としては、この金属薄膜を被転写物に接する状態としておき、いわゆるホットスタンピングにより、たとえば、圧力10～500kg/cm<sup>2</sup>、温度60～95℃の範囲内で実施される。

【0013】

【作用】この発明は、まず、蒸着によりフィルム上に形成された金属薄膜は、一般に、フィルムに対する付着力が比較的小さい、すなわち転写性に優れている、という本発明者の知見に基づいている。

【0014】この発明に係る積層セラミック電子部品の製造方法においては、セラミックグリーンシートの表面には二層の金属層からなる電極が形成され、これらの金属層は蒸着および湿式めっきによって形成される。

【0015】金属薄膜を蒸着により形成しようとする場合、金属の種類によって、蒸着しやすいものと、そうでないものがある。また、同じ蒸着技術を用いて金属薄膜を形成しても、金属の種類によって、転写性に優れたものと、そうでないものがある。したがって、この発明の目的を達成するためには、まず、蒸着しやすく、転写性に優れた金属を、蒸着によりフィルム上に形成される薄膜を構成する金属として用いなければならない。しかしながら、上述のような蒸着の容易性および転写の容易性を考慮して選ばれた金属は、必ずしも、目的とする電子部品の電極材料等として適しているとは限らない。また、金属層の全厚みを蒸着のみで形成しようとする、次のような問題が発生する。つまり、蒸着過程でフィルムの剥離面側に熱変性が生じることに起因して、剥離のための力が大きくなるか、剥離しにくくなる。また、蒸着して得られた金属層の残留応力によりフィルムが反ってしまうことになる。さらには、蒸着レートが低い、金属層の形成に時間を要し、製造コストが高くなる。それゆえに、この発明においては、上述したような蒸着の容易性および転写の容易性を考慮して選ばれた金属によって第1の金属層を形成しながら、その上方に第2の金属層を形成し、第1の金属層に用いられる金属に欠けている性質を補おうとしている。第2の金属層は、蒸着の容易性および転写の容易性を考慮する必要がないため、目的とする電子部品の電極等に要求される性質を考慮して、最適の金属を以て構成することができる。また、第2の金属層は、第1の金属層に欠けていた性質を補うという観点からだけでなく、蒸着により形成される第1の金属層の厚みを補って、転写に供される金属薄膜全体としての必要な厚みを達成することを容易にするという意義をも有している。したがって、第1の金属層と第2の金属層とは、互いに異種の金属からなる場合に限らず、互いに同種の金属から構成されていてもよい。

#### 【0016】

【発明の効果】この発明に係る積層セラミック電子部品の製造方法においては、蒸着によりフィルム上に第1の金属層を形成し、その上に湿式めっきによって第2の金属層を形成し、これら金属層をパターニングしてそこにセラミックのスラリーをコーティングしてセラミックグリーンシートを成形する。その後この金属層一体化セラミックグリーンシートをセラミックグリーンシートまたは他の金属一体化グリーンシート上に圧着して積層し、それを焼成して積層セラミック電子部品の製造する。金属薄膜の剥離力を小さくできるため、グリーンシートの厚みを均一にすることができる。フィルムからの金属薄膜の剥離力が小さく、楽に転写できるため、金属薄膜やグリーンシートが歪むことがない。

【0017】その結果、電気的特性の劣化のない積層セラミック電子部品の製造方法を提供できる。

#### 【0018】

【実施例】この発明に従って、次のような実験を行なった。

#### 【0019】実験例1

この実験例1では、転写用金属箔の作製を試みた。

【0020】図1に示すように、まず、フィルム1を用意した。フィルム1としては、100℃程度の温度では変形しないポリエチレンテレフタレートからなるものを用い、後で形成する金属薄膜の転写性をより高めるため、そのようなフィルム1に、シリコン・コートを施した。

【0021】次に、フィルム1上に、図1に示すように、ニッケル蒸着膜2を形成した。このニッケル蒸着膜2の形成には、加速電圧10kVのエレクトロン・ビーム加熱を用い、雰囲気圧力を $5 \times 10^{-4}$  Torr以下とした。得られたニッケル蒸着膜2の厚みは、0.1  $\mu$ mであった（比較例1）。

【0022】次に、図1に示すように、ニッケル蒸着膜2上に、電気めっきにより、ニッケルめっき膜3を形成した。このとき、電気めっきは、電流密度を1 A/dm<sup>2</sup>とし、めっき浴をスルファミン酸浴とし、ニッケル蒸着膜2を（-）、ニッケル板を（+）として実施された。このようなめっき処理を3分間行ない、厚み1  $\mu$ mのニッケルめっき膜3を得た（参考例1）。

【0023】他方、上述した電気めっきに代えて、図1に示すように、ニッケル蒸着膜2上に、無電解めっきにより、ニッケルめっき膜3を形成した。このとき、無電解めっきは、アルカリ性ヒドラジン浴を用い、液温80℃で実施した。このようなめっき処理を4分間行ない、厚み1  $\mu$ mのニッケルめっき膜3を得た（参考例2）。

【0024】上述した比較例1ならびに参考例1および2の各々について、転写性を評価するため、紙およびプラスチック上への転写を試みた。まず、比較例1ならびに参考例1および2の各々につき、金属薄膜の表面（すなわち、比較例1ではニッケル蒸着膜2の表面、参考例1および2ではニッケルめっき膜3の表面）に接着剤をコーティングした。次いで、これら比較例1ならびに参考例1および2の各々につき、ホットスタンピング法により、紙およびプラスチックの各々に金属薄膜の転写を試みた。ホットスタンピング処理において、100 kg/cm<sup>2</sup>の圧力を10秒間加えた。

【0025】比較例1によれば、ホットスタンピング処理の温度を100℃にしたとき、金属薄膜（ニッケル蒸着膜2）が紙およびプラスチックに転写することができたのに対し、参考例1および2の各々では、80℃の温度であっても、紙およびプラスチックに金属薄膜（ニッケル蒸着膜2およびニッケルめっき膜3）を転写することができた。

【0026】上述した実験例において、ニッケルの代わりに、金、銀、銅の各々を用いた場合についても、同様

の結果が得られた。また、これらの金属を用いて2層以上としても同様の結果が得られた。

#### 【0027】実験例2

図2に示すように、フィルム4を、まず、用意した。このフィルム4は、実験例1で用いたフィルム1と同じものとした。

【0028】次に、フィルム4上に、蒸着により、厚み0.1  $\mu\text{m}$ の銅蒸着膜5を形成した(比較例2)。なお、蒸着条件は、実験例1と同様とした。

【0029】次に、銅蒸着膜5上に、電気めっきにより、厚み1  $\mu\text{m}$ のニッケルめっき膜6を形成した(実施例1)。この電気めっき条件についても、実験例1と同様とした。

【0030】他方、上述した電気めっきに代えて、銅蒸着膜5上に、無電解めっきにより、厚み1  $\mu\text{m}$ のニッケルめっき膜6を形成した(実施例2)。この無電解めっき条件についても、実験例1と同様とした。

【0031】これら比較例2ならびに実施例1および2の各々の転写性を評価するため、次のような実験を行った。

【0032】チタン酸バリウムを主成分とする非還元性誘電体セラミックのスラリーを用意した。このスラリーを、金属薄膜(比較例2では銅蒸着膜5、実施例1および2ではニッケルめっき膜6)の表面にコーティングし、乾燥した後、セラミックグリーンシート7の剥離を行なった。比較例2では、セラミックグリーンシート7の剥離にもかかわらず、銅蒸着膜5はフィルム4からまったく剥がれなかった。他方、実施例1および2では、セラミックグリーンシート7の剥離に伴われて、銅蒸着膜5およびニッケルめっき膜6がフィルム4から剥離された。

【0033】次に実施例1および2につき、ニッケルめっき膜6上にフォトレジストをコーティングした後、フォトリソ法により、積層セラミックコンデンサの内部電極を形成するように、金属薄膜(銅蒸着膜5およびニッケルめっき膜6)のパターニングを行なった。

【0034】次いで、フィルム4の、金属薄膜が形成された側の面上に、ドクターブレード法により、厚み10~15  $\mu\text{m}$ のセラミックグリーンシート7を成形した。このセラミックグリーンシート7の成形には、前述した非還元性誘電体セラミックのスラリーを用いた。

【0035】次いで、上述のセラミックグリーンシート7を積重ね、積重ねごとに、熱圧着を行ない、それぞれの熱圧着の後で、フィルム4を剥離した。このとき、金属薄膜がフィルム4側に残ることはなかった。

【0036】このようにして得られた積層体を、1個の積層セラミックコンデンサを与える寸法にカットした後、焼成し、次いで外部電極を形成し、積層セラミックコンデンサを作製した。

【0037】得られた積層セラミックコンデンサは、内

部電極を金属ペーストのスクリーン印刷により形成した従来の典型的な積層セラミックコンデンサに比べて、その厚みが薄く、また、その厚みがセラミックシートの延びる方向においてより均一であった。また、内部電極にボアなどの欠陥がないため、容量低下など、電気的特性の劣化もみられなかった。

#### 【0038】実験例3

実験例1と同様に、フィルム1を準備した。

【0039】次に、フィルム1上に、図1に示すように、蒸着により、厚み1  $\mu\text{m}$ の銅蒸着膜2を形成した(比較例3)。なお、蒸着条件は実験例1と同様とした。

【0040】一方、フィルム1上に、図1に示すように、蒸着により、厚み0.1  $\mu\text{m}$ の銅蒸着膜2を形成し、さらに、銅蒸着膜2の上に、電気めっきにより、厚み1  $\mu\text{m}$ の銅めっき膜3を形成した(参考例3)。なお、電気めっき条件は、実験例1と同様とした。

【0041】他方、上述した電気めっきに代えて、銅蒸着膜2の上に、無電解めっきにより、厚み1  $\mu\text{m}$ の銅めっき膜3を形成した(参考例4)。なお、無電解めっき条件は、実験例1と同様とした。

【0042】これら比較例3ならびに参考例3および4の各々の転写性を評価するため、次のような実験を行った。

【0043】2cm角の板を2枚準備し、比較例3ならびに参考例3および4の各々のものを2枚の板の間に挟み、比較例3ならびに参考例3および4の各々と板とをその接触面で接着剤により固定した。この状態で、板を外方に向けて引張り、フィルム1から銅蒸着膜2の剥離力を調べたところ、比較例3では3000gであったのに対し、参考例3および4の各々のものは2000gで剥離した。

【0044】また、比較例3のものは、フィルム1の反りが大きく、平面状のものが得られにくいため、フォトリソ法によるパターニングが困難であった。

#### 【0045】実験例4

実験例1と同様に、フィルム1を準備した。

【0046】次に、フィルム1上に、第1図に示すように、蒸着により、厚み1  $\mu\text{m}$ のニッケル蒸着膜2を形成した(比較例4)。なお、蒸着条件は実験例1と同様とした。

【0047】一方、フィルム1上に、図1に示すように、蒸着により、厚み0.1  $\mu\text{m}$ のニッケル蒸着膜2を形成し、さらに、ニッケル蒸着膜2の上に、電気めっきにより、厚み1  $\mu\text{m}$ のニッケルめっき膜3を形成した(参考例5)。なお、電気めっき条件は、実験例1と同様とした。

【0048】他方、上述した電気めっきに代えて、ニッケル蒸着膜2の上に、無電解めっきにより、厚み1  $\mu\text{m}$ のニッケルめっき膜3を形成した(参考例6)。なお、

無電解めっき条件は、実験例1と同様とした。

【0049】これら比較例4ならびに参考例5および6の各々の転写性を評価するため、実験例1と同様に行なったところ、比較例4では、ホットスタンピング処理の温度を100℃にしても転写できず、またニッケル蒸着膜のひび割れが著しく、さらには反りも大きく、平面状のものが得られにくい、フォトエッチング法によるパターンニングが困難であった。一方、参考例5および6の各々のものは、80℃の温度で、紙およびプラスチックに金属薄膜（ニッケル蒸着膜2およびニッケルめっき膜3）を転写することができた。

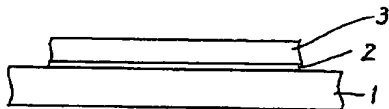
【0050】以上、この発明を、実験例1ないし4に関連して説明したが、第1の金属層および第2の金属層の各々に用いられる金属は、任意である。

【0051】また、第2の金属層は、必ずしも、第1の金属層に接触して設けられる必要はない。たとえば、第1の金属層と第2の金属層との間に、少なくとも1つの第3の金属層が形成されていてもよい。この場合、第3の金属層は、スパッタリング、電気めっき、無電解めっき、などの方法で形成されてもよい。

【0052】また、第1の金属層を形成するためのフィルムは、たとえば樹脂から構成されるが、前述したように、シリコン・コートのような転写性を向上させるための処理が施されていることを必須とするものではない。フィルム自身を構成する材料として、本来的に金属との付着力が小さいものを用いれば、敢えて転写性を向上させるための表面処理を施す必要はない。

【0053】以上の実施例のほか、第1の金属層および第2の金属層の材質を選択することにより、以下に説明

【図1】



するようなものを構成することができる。

【0054】まず、第1の金属層として銅、第2の金属層としてニッケルを選択し、これを半導体磁器コンデンサ用のセラミックグリーンシートの上に転写し、こうして準備したものを複数枚積み重ねたのち、焼成することにより、セラミックグリーンシートの磁器化が行われるとともに、その後の再酸化処理により、銅がセラミックに拡散し、半導体磁器の粒界の絶縁体化が行われ、粒界絶縁型の積層セラミックコンデンサが得られる。

【0055】この他、第1の金属層としてアルミニウム、第2の金属層として銅、第3の金属層としてアルミニウムを選択し、これをセラミックグリーンシートの上に転写し、こうして準備したものを複数枚積み重ねたのち、焼成すると、アルミニウムがAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>になり、銅の拡散防止層となる。これを積層セラミックコンデンサの製造に適用すれば、内部電極となる銅がセラミック層に拡散するのが防止されるため、特性、特に容量ばらつきの少ない積層セラミックコンデンサが製造できる。この場合、銅の代わりにニッケルで構成しても同様の効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

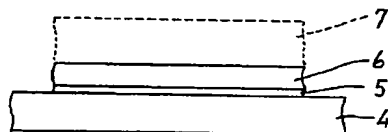
【図1】この発明の参考例を示す断面図である。

【図2】この発明の一実施例を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1, 4 フィルム
- 2 ニッケル蒸着膜（第1の金属層）
- 3, 6 ニッケルまたは銅めっき膜（第2の金属層）
- 5 銅蒸着膜（第1の金属層）

【図2】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int. Cl.<sup>6</sup>, DB名)

C23C 28/02